

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-53321

(P2002-53321A)

(43)公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 01 G 45/00		C 01 G 45/00	4 G 0 4 8
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-238020(P2000-238020)

(22)出願日 平成12年8月7日(2000.8.7)

(71)出願人 000109255  
チタン工業株式会社  
山口県宇部市大字小串1978番地の25  
(72)発明者 真嶋 宏  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内  
(72)発明者 佐貫 須美子  
富山県射水郡小杉町中太閤山5丁目16番地  
(72)発明者 久保田 守  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内  
(74)代理人 100089705  
弁理士 松本 一夫 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法、並びにその用途

(57)【要約】

【課題】 電極活物質として充填性に優れた緻密かつ均一な組成を有する葡萄房状の粒子形状をもつリチウムマンガン複合酸化物、これを粉碎工程や繰り返し熱処理工程無しに安価に製造する方法、及び該リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極活物質、並びに該正極活物質を用いた高性能なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明に関わるリチウムマンガン複合酸化物は、 $LiMn_2O_4$ を主成分としほぼ球形の一次粒子形状を葡萄の房状に集合させた二次粒子形状を有し、該二次粒子形状のメジアン径が  $1 \sim 100 \mu m$ 、比表面積が  $0.1 \sim 10 m^2/g$  である。これを正極活物質として使用してリチウム二次電池を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であり、ほぼ球形の一次粒子形状を葡萄房状に集合させた二次粒子形状を有し、該二次粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.1 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項2】 前記一次粒子径が $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項3】 X線回折法による結晶形 $\epsilon-\text{MnO}_2$ を主成分とし、比表面積 $100 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径 $50 \mu\text{m}$ 以下の葡萄房状の二次粒子形状を有する $\epsilon$ -二酸化マンガンと、水溶性リチウム化合物とを $\text{Li}/\text{Mn}$ のモル比 $0.50 \sim 0.60$ で湿式混合する工程と、該混合液をリチウムマンガン複合酸化物の前記粒子形状が保持されるように乾燥した後、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理する工程とからなることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物、または、請求項3に記載の製法により得られたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた電池用正極。

【請求項5】 請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物、または、請求項3に記載の製法により得られたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池。

【請求項6】 少なくとも初期放電容量が $120 \text{mA h}/\text{g}$ 以上、又は20サイクル目の放電容量維持率が80%を越えたコイン電池であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池の活物質として有用なリチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法並びにそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムマンガン複合酸化物であるマンガン酸リチウムは、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ で表され、代表的なものとしてスピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ がある。この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は原料 $\text{Mn}$ の資源としての埋蔵量がCより多いことから安価なリチウム二次電池用正極材料として注目されている。

【0003】 スピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、層状構造のリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物に比べて理論密度が小さく、理論電気容量が小さい。この点で高容量電池の活物質としてはリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物と比べ不利である。そこで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の充填性を上げるために、合成原料には緻密な酸化マンガンが使用されてきた。しかしながら、

一般的に固相反応での合成では、均一組成の合成物を得るには緻密でない微細な原料を使用する方が有利とされている。

【0004】 この様な観点から、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の合成においては、緻密で粒子の大きいマンガン化合物を原料とし、熱処理や機械的粉碎を繰り返すことで、充填性が高く、組成も均一な $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得る方法が用いられている（例えば特開平8-2921号公報）。

【0005】 しかしながら、従来の製造方法により得られるマンガン酸リチウムは形状が不均一となり、流動性が悪く緻密な $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 電極層を得ることが難しい。また、電極作製時の導電剤や結着剤との混合時のハンドリングが悪く、均一な混合が困難である。

【0006】 一方、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、 $\text{Mn}^{3+}$ のヤーンテラー効果による相転移が原因と考えられるサイクル特性の悪さ、高温における $\text{Mn}$ の電解液への溶出等の問題がある。これらの改善を目的に $\text{Mn}$ の異種元素置換が提案されている（例えば特開平11-71115号公報）。

【0007】 异種元素置換マンガン酸リチウムはヤーンテラー歪みの抑制及び $\text{Mn}$ の溶出量を減少し、サイクル特性を改善するが、このためにはより均一組成であることが要求される。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、電極活物質として充填性に優れた緻密かつ均一な組成を有する葡萄房状の粒子形状をもつリチウムマンガン複合酸化物、これを粉碎工程や繰り返し熱処理工程無しに安価に製造する方法、及び該リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極活物質、並びに該正極活物質を用いた高性能なリチウム二次電池を提供することを課題とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の合成原料として一般的に使用されている $\gamma-\text{MnO}_2$ や二酸化マンガンを熱処理して得られる $\text{Mn}_2\text{O}_3$ に代えて、比表面積が $100 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ で平均二次粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以下の葡萄房状の粒子形状を有する $\epsilon-\text{MnO}_2$ と、水溶性リチウム化合物とを混合し、特定の方法で生成したリチウムマンガン複合酸化物が特定の形状、寸法を有する二次粒子を形成し、このような葡萄房状で特定の粒度を有するリチウムマンガン複合酸化物が電極作製時の操作性等に優れ、かつ該リチウムマンガン複合酸化物を使用した非水溶媒系リチウム二次電池が優れた充・放電特性を示すことを見い出し、本発明を完成させた。

【0010】 すなわち、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、主成分が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であり、ほぼ球形の一次粒子形状を葡萄房状に集合させた二次粒子形状を有し、該二次粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.1 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。本発明のリチウムマンガン複合酸化物において、前記一次粒子径が

0. 1～0. 2  $\mu\text{m}$  近傍であるとよい。

【0011】また、本発明の製造方法は、X線回折法による結晶形  $\epsilon-\text{MnO}_2$  を主成分とし、比表面積 100～300  $\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径 50  $\mu\text{m}$  以下の葡萄房状の二次粒子形状を有する  $\epsilon$ -二酸化マンガンと、水溶性リチウム化合物とを  $\text{Li}/\text{Mn}$  のモル比 0.50～0.60 で湿式混合する工程と、該混合液をリチウムマンガン複合酸化物の前記粒子形状が保持されるように乾燥した後、500～900°Cで熱処理する工程とからなることを特徴とする。

【0012】また、本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いて充・放電特性の優れた電池用正極を作製することができる。

【0013】さらに、前記正極活物質を用いてリチウム二次電池を作製することができ、コイン電池にあっては、少なくとも初期放電容量が 120  $\text{mA h/g}$  以上、又は 20 サイクル目の放電容量維持率が 80% 以上である非水溶媒系リチウムイオン二次電池を作製することができる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリチウムマンガン複合酸化物の化学組成は、主成分が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  からなることを特徴とするが、これは、粉末を使用したX線回折図のピークが JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards) : No. 35-782 に示される  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と一致し又は同等であればよい。

【0015】また、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、主成分を前記  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とし、その形態は 1  $\mu\text{m}$  に満たない微細な一次粒子が二次粒子径 (メジアン径) で 1～100  $\mu\text{m}$  の集合単位を形成している。これを電子顕微鏡等で観察すれば、各一次粒子は均質なほぼ球形を維持しつつ集合体である二次粒子形状においても粒の揃った葡萄房状の適宜な結合状態を有することが判る。すなわち、粒径の均一な一次粒子が適宜な数で集合することにより、二次粒子は粒度分布の良い均一な粒子径で、均質且つ自然な房形状となっている。この房形状の基となる一次粒子は粒径 (メジアン径) が 0.1～0.2  $\mu\text{m}$  程度の微粒子であることが好ましい。このような房形態の性状により、電池の正極活物質として用いる場合において、充填性に優れ、従来における粒子形状や粒子径 (一次粒子又は二次粒子) が不揃いのものに比べて緻密な活物質層を形成できる。また、ハンドリングが良好で、導電剤や結着剤との混合が均一となる。充填性やハンドリングの向上には主に、粒度分布の良い二次粒子径を有すること及びその形状が葡萄房状であることが寄与する。

【0016】さらに、緻密な活物質層を形成する目的及び高温における Mn の溶出を最小にする目的で、比表面積は 0.1～1.0  $\text{m}^2/\text{g}$  がよく、0.1～5.0  $\text{m}^2/\text{g}$  がより好ましい。本発明による二次粒子径が葡萄状で

比表面積が小さいリチウムマンガン複合酸化物は電池活物質としての使用時に充放電容量が大きく、サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。二次粒径は 1～100  $\mu\text{m}$  に分布してよいが、その分布範囲が狭く 1～70  $\mu\text{m}$  に分布することがより好ましい。

【0017】本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法は、特定の粒形状を有する  $\epsilon$ -二酸化マンガンと水溶性リチウム化合物を所定の割合で湿式混合し、該化合物を、原料の前記二酸化マンガンの粒形状を維持して乾燥した後、熱処理することを特徴とする。

【0018】前記  $\epsilon$ -二酸化マンガンは、X線回折法による結晶形が  $\epsilon-\text{MnO}_2$  であり、具体的には X 線回折図のピークが JCPDS : No. 30-820 に示される  $\epsilon-\text{MnO}_2$  に一致し又は同等であればよい。つまり、本発明の製法は、従来の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の合成原料として使用されている電解合成法及び化学合成法による  $\epsilon-\text{MnO}_2$  や二酸化マンガンを 550°C 以上の温度で熱処理して得られる  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を原料としたものではない。

【0019】また、前記  $\epsilon$ -二酸化マンガンは、比表面積が 100～300  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは 150～200  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、平均二次粒径が 50  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは 30  $\mu\text{m}$  以下である。比表面積が 100  $\text{m}^2/\text{g}$  未満では水溶性リチウム化合物との湿式混合時に不均一な部分が生じること、及び生成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の形状が葡萄房状を維持できなくなり、本発明の目的とする均一組成を持つリチウムマンガン複合酸化物を得ることができない。一方、比表面積が 300  $\text{m}^2/\text{g}$  を超えると飛散等で取り扱い難くなり、製造上好ましくない。また、平均二次粒径が 50  $\mu\text{m}$  を超える物を使用すると水スラリー中でマンガン化合物の沈降分離を起こさないために、より強力な攪拌あるいは粉碎工程が必要となり好ましくない。

【0020】前記  $\epsilon$ -二酸化マンガンは、代表的には硫酸マンガン水溶液に酸素を含むオゾンガスを通気して Mn イオンを酸化することにより沈殿を生成させ、該沈殿をろ別、水洗、乾燥することにより作製できる。

【0021】本発明に用いる水溶性リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム 1 水塩等を挙げることができるが、水への溶解度の大きい水酸化リチウム又は水酸化リチウム 1 水塩がより好ましい。

【0022】前記  $\epsilon$ -二酸化マンガンと水溶性リチウム化合物の混合比は、 $\text{Li}/\text{Mn}$  のモル比で 0.50～0.60 であり、好ましくは 0.51～0.55 である。0.50 未満の場合、リチウム二次電池としたときの充放電容量のサイクル劣化が大きく、良好な電池特性を示さない。この理由は第 3 成分添加によるサイクル特性の改善に報告されている様に第 3 成分として  $\text{Li}$  が作用しているためと考えられる。また、 $\text{Li}/\text{Mn}$  のモル比が 0.60 より大きい場合は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  以外の生成

物、例えば  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_3$  が生成し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の純分が低下し、電池容量の低下原因となり、好ましくない。

【0023】湿式混合液のスラリー濃度は  $\text{Li}$  原料が 0.48~4.8 mol/L,  $\text{Mn}$  原料が 0.50~1.0 mol/L でよい。前記範囲より濃度が高いと均一混合に強い攪拌力が必要となる。又、乾燥時の配管閉塞のトラブル原因となり好ましくない。前記範囲より濃度が低いと蒸発水分量が増加し、乾燥コストが上がり好ましくない。

【0024】前記乾燥方法は噴霧乾燥、流動層乾燥、転動造粒乾燥、あるいは凍結乾燥を単独又は組み合わせて使用できる。乾燥物を大気中で熱処理する。熱処理は 500~1000°C の温度で一度の熱処理で良いが、より好ましくは 700~850°C がよい。500°C 未満ではマンガン化合物とリチウム化合物の反応が十分でない。1000°C を越えた場合、焼結が起り本発明の二次粒子形状が保てなくなり、電池特性の悪いものになってしまう。

【0025】上記により合成したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用して電池用正極とし、負極として  $\text{Li}$  金属を使用してリチウム電池を作製した場合は後述するように、充・放電での電圧が 3.9~4.1 V を有し、120 mAh/g 以上の初期放電容量を有し、20サイクル目の容量劣化が 20%以下のリチウム二次電池を得ることができる。

#### 【0026】

【実施例】本発明の実施例及び比較例を図面を参照しながら説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、反応生成物の同定及び結晶構造は X 線回折 (RIGAKU Cu-K $\alpha$  50 kV 200 mA) により調べた。粒子の形状は走査型電子顕微鏡(日本電子製)により観察し、粒度分布はレーザー回折・散乱法 (HONEYWELL 社 マイクロトラック粒度分布計)により測定した。又、比表面積は BET 一点法により測定した。

#### 【0027】

【実施例 1】0.1 mol/L 硫酸マンガンおよび、0.5 mol/L 硫酸を含む水溶液を 30°C の恒温槽内にいれ、オゾン濃度が 20 g/Nm<sup>3</sup> のオゾンを含む酸素ガスを 5.5 時間通じ、酸化反応を行った。得られた固体物をろ過後、水洗し 110°C で乾燥した。図 1 は X 線回折図を示す。生成物は JCPDS : No. 30-820 の  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> と同様の回折パターンを示した。比表面積は 17.4 m<sup>2</sup>/g で、粒度分布測定より求めたメジアン径は 21  $\mu$ m であった。EDTA 法により、Mn 含有量を分析した結果、Mn 含有量は 54.6% であった。

【0028】上記  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> と 2.86 mol/L の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液を  $\text{Li}/\text{Mn}$  モル比 0.515 で湿式混合した。混合物を 110°C で噴霧乾燥した後、

該乾燥物を大気中 850°C で 6 時間熱処理し、リチウムマンガン複合酸化物を作成した。

【0029】この試料に対し、Cu をターゲットとした X 線回折、比表面積の測定および走査型電子顕微鏡写真的撮影を行った。図 2 は X 線回折図を示す。生成物は JCPDS : No. 35-782 の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と同様の回折パターンを示した。比表面積は 1.9 m<sup>2</sup>/g であり、メジアン径は 19  $\mu$ m であった。図 3 は生成物の SEM 写真を示す。SEM 写真より生成物の二次粒子形状は葡萄状であることが判る。

【0030】次に上記乾燥焼成未粉碎物を活物質として正極電極合剤を作製した。活物質として得られたリチウムマンガン複合酸化物 82 重量部と、導電助剤としてアセチレンブラック 9 重量部と、結着剤としてフッソ樹脂 9 重量部を、溶剤として n-メチル-2-ピロリドンを用い混合した。上記電極合剤をドクターブレード法でアルミ箔へ乾燥後の重量が 0.01 g/cm<sup>2</sup> となるように塗布した。150°C で真空乾燥後、初期電極合剤の厚みに対し 80% にロールプレスした。1 cm<sup>2</sup> の面積で打ち抜き後、図 4 に示すコイン電池の正極 4 とした。

【0031】図 4 において、負極 5 は金属  $\text{Li}$  板を、電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容量混合物に  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol/L 溶解させたものを、セパレーター 6 はポリプロピレン多孔膜を使用した。正極、負極をそれぞれ収容した正極ケース 2、負極ケース 1 を含めた電池全体の大きさは外形約 20 mm、高さ約 3 mm であった。

【0032】上記により作製したコイン電池を用いて電流密度 0.2 mA/cm<sup>2</sup> の定電流で 4.3 V まで充電し、さらに定電圧で電流値が 1  $\mu$ A 以下になるまで充電し、その後、3.0 V まで放電した。このサイクルを 20 回繰り返した。図 5 (実線) は、本実施例のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、 $\text{Li}$  金属を負極としたコイン電池の充・放電曲線を示す。これより、本実施例のコイン電池は、1サイクル目の放電容量は 12.7 mAh/g であり、20サイクル目の放電容量は 12.0 mAh/g で、放電容量維持率は 94% であった。

#### 【0033】

【比較例】電解法二酸化マンガンを Mn 源とする以外は実施例 1 と同様の手法で合成を行った。使用した電解法二酸化マンガンは、JCPDS : No. 14-644 の  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> と同様の回折パターンを示した。比表面積は 4.7 m<sup>2</sup>/g で、粒度分布測定より求めたメジアン径は 3.5  $\mu$ m であった。EDTA 法により、Mn 含有量を分析した結果、Mn 含有量は 58.6% であった。

【0034】上記  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> と 2.86 mol/L の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  水溶液を  $\text{Li}/\text{Mn}$  モル比 0.515 で湿式混合した。以下実施例と同様に乾燥・熱処理を行った。

【0035】この試料に対し、Cu をターゲットとした

X線回折、比表面積の測定および走査型電子顕微鏡写真的撮影を行った。生成物のX線回折図はJ C P D S : N o. 35-782のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様の回折パターンを示した。比表面積は2.4 m<sup>2</sup>/gであり、メジアン径は22 μmであった。

【0036】実施例と同様の手法でコイン電池を作製し、充・放電試験を実施した。図5(破線)は、本比較例のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、Li金属を負極としたコイン電池の放電曲線を示す。これより、本比較例のコイン電池は、1サイクル目の放電容量は117 mA h/gであり、20サイクル目の放電容量は81 mA h/gで、放電容量維持率は69%であった。

【0037】実施例と比較例の比較から、明らかな様に比表面積が100~300 m<sup>2</sup>/gのε-MnO<sub>2</sub>を原料に葡萄状形状をもつリチウムマンガン複合酸化物を合成することが可能であり、このリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池は、γ-MnO<sub>2</sub>を原料として同様の手法で合成したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池と比べ、より高い初期放電容量を有し、サイクル劣化も少ない。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明により、リチウムマンガン複合酸化物の原料として平均二次粒径が50 μm以下でBET比表面積が100~300 m<sup>2</sup>/gのε-MnO<sub>2</sub>を原料

とし、葡萄状の形状を有するリチウムマンガン複合酸化物が提供でき、粉碎や繰り返し熱処理の工程無しに、又、Mnを他の異種元素で置換することなしに、高い充放電容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池が供給できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製したマンガン酸化物のX線回折図。

【図2】実施例で作製したリチウムマンガン複合酸化物のX線回折図。

【図3】実施例で作製したリチウムマンガン複合酸化物のSEM写真。

【図4】実施例及び比較例で作製したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池の模式図。

【図5】実施例及び比較例のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池の第1サイクル目及び第20サイクル目の充・放電曲線を示す図で、実線のカーブは実施例の充・放電曲線を、破線のカーブは比較例の充・放電曲線を示す。

#### 【符号の説明】

1及び2 ケース

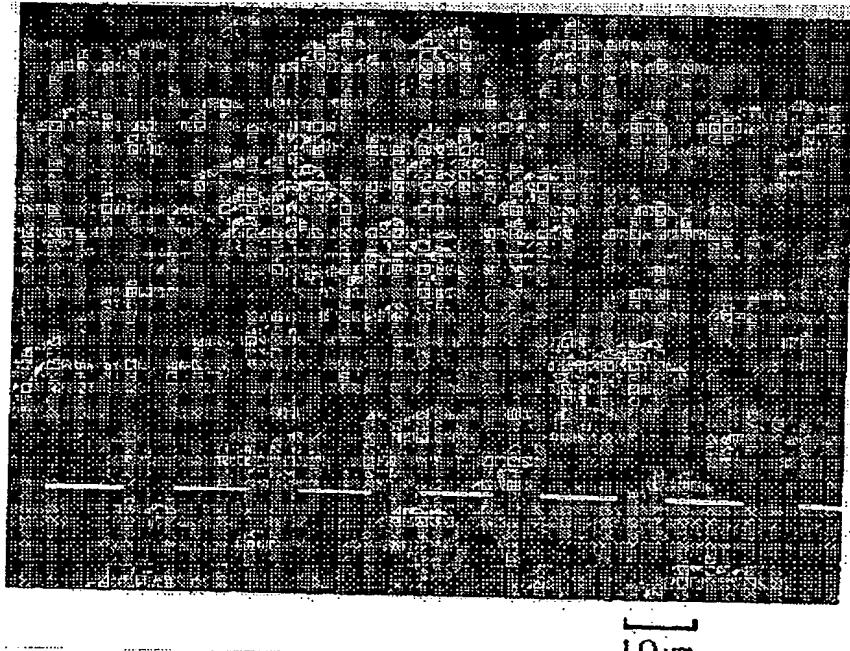
3 ガスケット

4 正極

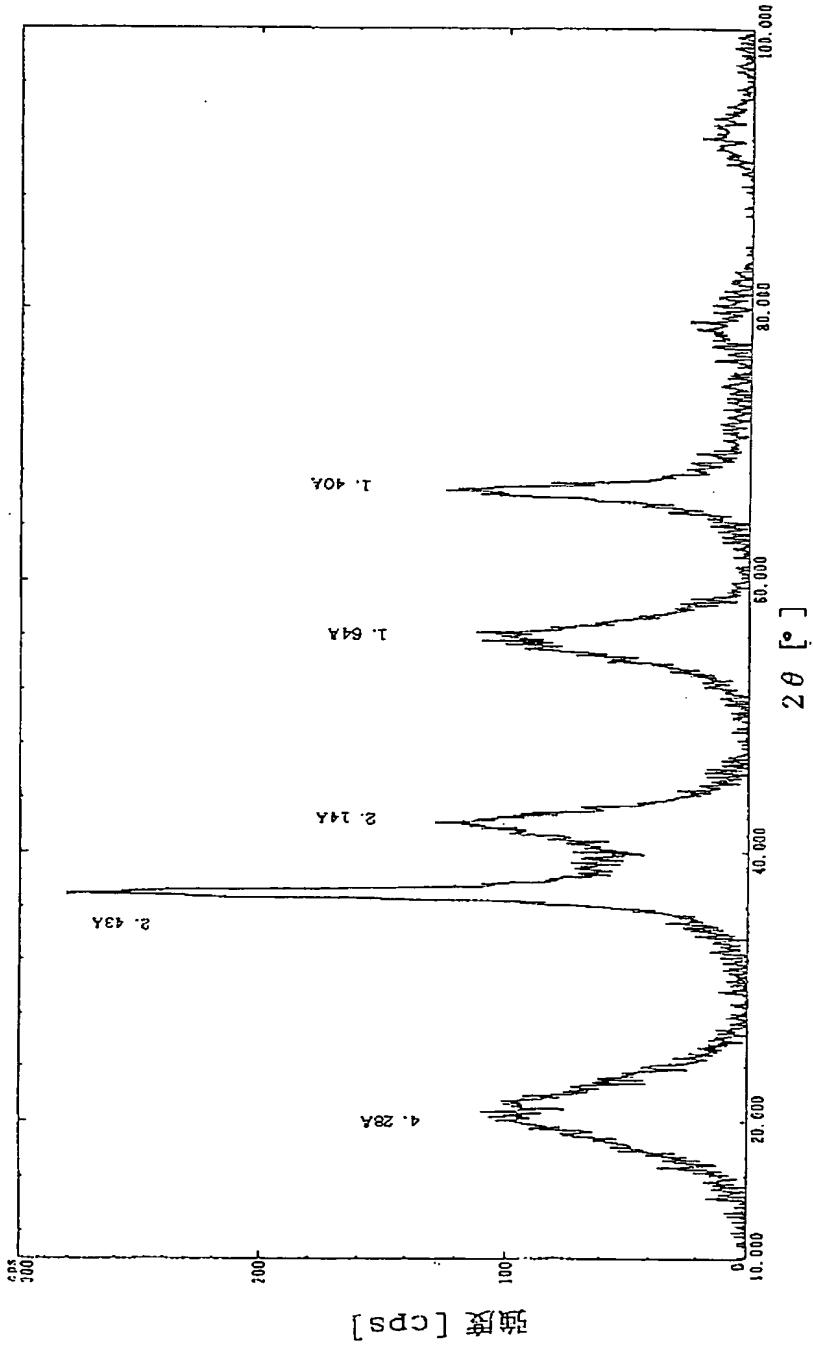
5 負極

6 セパレーター

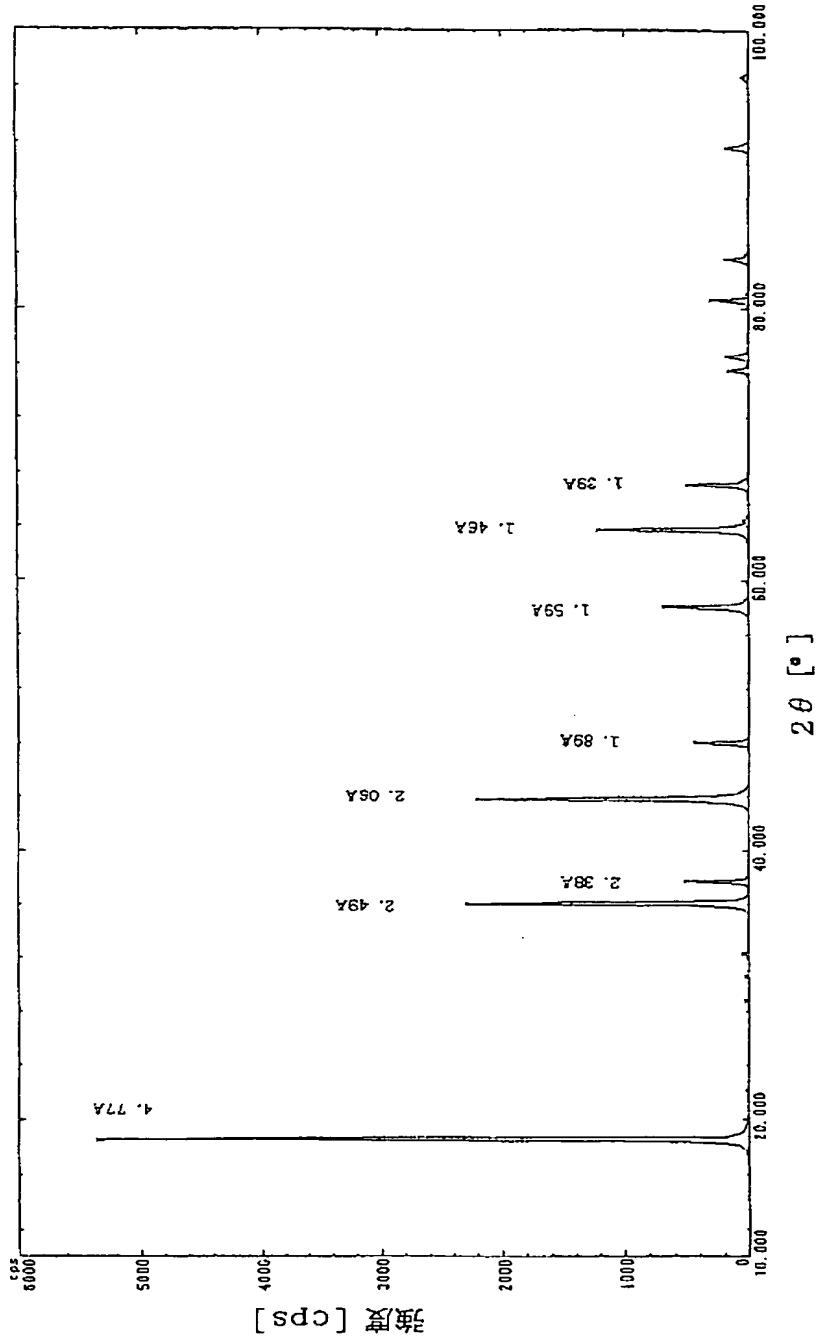
#### 【図3】



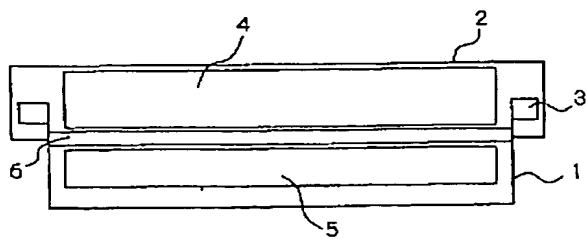
【図1】



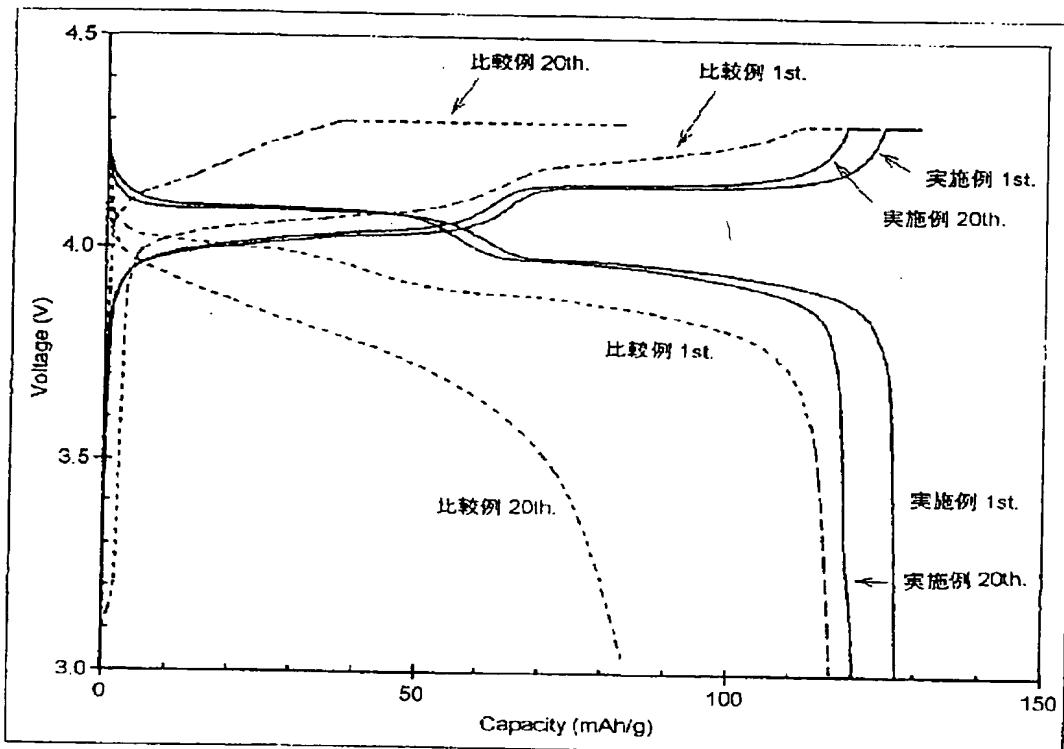
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 中原 清  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内

(72)発明者 中島 良介  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD04  
AD06 AE05  
5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL12  
AM03 AM05 AM07 BJ03 DJ16  
HJ02 HJ05 HJ07 HJ14 HJ19  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA09 FA17  
GA02 HA02 HA05 HA07 HA14